

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 100143799 B1
(43)Date of publication of application: 11.04.1998

(21)Application number: 1019950005965
(22)Date of filing: 21.03.1995

(71)Applicant: SEOUL NATIONAL
UNIVERSITY ENGINEERING
EDUCATION &
RESEARCH FOUNDATION

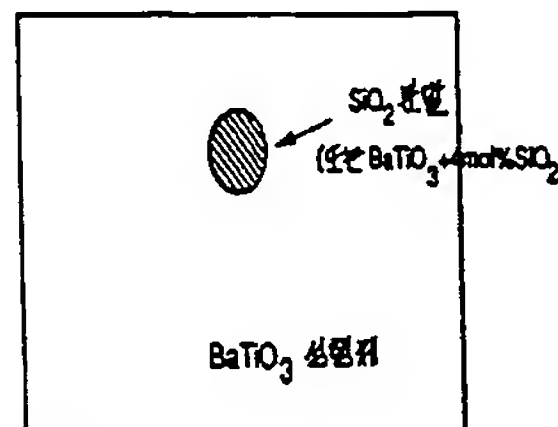
(72)Inventor: HAN, JU HWAN
KANG, MYOUNG KU
KIM, DO YEON
KIM, HWAN
KIM, SANG BUM
KIM, YOUNG JEONG
YU, YOUNG SEONG

(51)Int. Cl. C30B 29 /32

(54) GROWING METHOD OF BARIUM TITANATE SINGLE CRYSTAL USING ABNORMAL PARTICLE GROWTH

(57) Abstract:

PURPOSE: A growing method of a barium titanate single crystal using an abnormal particle growth is provided which enables to mass-produce the subject compound. CONSTITUTION: In the manufacturing method of a BaTiO₃ single crystal, the single crystal is grown by (a) producing a particle with a twin plane (111) by mixing one or more components selected from the groups of Li₂O, V₂O₅, MnO₂, CuO, B₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, GeO₂, P₂O₅, and PbO as a nucleating agent with a raw material of BaTiO₃ or (b) allowing the particle with the twin plane to attain an abnormal particle growth after a previously grown particle with a twin plane is added as a seed. The process enables a larger single crystal of good quality to be obtained in a simple manner compared to the conventional growing method of BaTiO₃.



COPYRIGHT 2000 KIPO

Legal Status

Date of request for an examination (19950321)
Notification date of refusal decision ()
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (19980113)
Patent registration number (1001437990000)
Date of registration (19980411)
Number of opposition against the grant of a patent ()
Date of opposition against the grant of a patent ()
Number of trial against decision to refuse ()
Date of requesting trial against decision to refuse ()

BEST AVAILABLE COPY

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
C30B 29/32

(11) 등록번호 특0143799
(24) 등록일자 1998년04월11일

(21) 출원번호	특 1995-005965	(65) 공개번호	특 1996-034486
(22) 출원일자	1995년03월21일	(43) 공개일자	1996년10월22일
(73) 특허권자	서울대학교공과대학교육연구재단 한승엽		
(72) 발명자	서울 관악구 신림동 산 56-1		
	김환		
	인천광역시 남구 연수동 629-7		
	김도연		
	서울 송파구 문정2동 올림픽훼밀리아파트 105-1207		
	유영성		
	서울 구로구 시흥본동 852-35		
	김영정		
	서울 강동구 둔촌2동 현대1차 아파트 12동 205호		
	김상범		
(74) 대리인	경기도 부천시 소사구 괴안동 모아아파트 1동 205호		
	한주환		
	서울 성동구 화양동 45-85		
	강영구		
	서울 용산구 효창동 5-398 8/3		
	장용식, 정진상		

심사관 : 윤환식

(54) 비정상 입성장을 이용한 티탄산 바륨 단결정 육성법

요약

BaTiO₃의 원료 분말에 조핵제로서 Li₂O, V₂O₅, MnO₂, CuO, B₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, GeO₂, P₂O₅, PbO로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분이 첨가된 원료 분말을 미량 첨가하여 열처리중에 (111)쌍정판을 갖는 입자를 형성시키거나, 혹은 미리 육성된(111) 쌍정판을 가진 입자를 종자정(seed)으로 이용하여 이들 입자로부터 소결중(소결법)에나 혹은 용제와의 열처리중(용제법)에 빠른 성장을 일으켜 BaTiO₃계 단결정을 육성시키는 방법에 관한 것이다.

대표도

도1

영세서

[발명의 명칭]

비정상 입성장을 이용한 티탄산 바륨(BaTiO₃) 단결정 육성법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 따른 비정상 입성장 (소결법)을 통한 BaTiO₃계 단결정 육성시 준비된 시편을 나타낸 모식도.

제2도는 본 발명에 따라 단결정이 육성된 시편의 외형과 이로부터 분리한 BaTiO₃ 단결정들을 보여주는 사진, 및

제3도는 종자정(seed)을 이용한 BaTiO₃ 단결정 제조 (용제법) 시의 도가니 종단면도이다.

[발명의 상세한 설명]

[기술분야]

본 발명은 BaTiO₃계 단결정 육성법에 관한 것이며, 특히 열처리중에 다른 입자들에 비해 소수의 입자가 빠른 성장을 하는 현상을 이용하여, 소결법 혹은 용제법으로 단결정을 육성하는 방법에 관한 것이다.

[발명의 배경]

강유전체 티탄산 바륨(BaTiO_3) 단결정은 압전소자로의 응용 뿐 아니라 광 밸브 및 광차단기 그리고 위상 정합거울 등과 같은 광학장치용 소재로 널리 이용되고 있다. 또한 BaTiO_3 단결정은 각종 박막소자의 기판(substrate) 재료로서도 그 응용이 기대되는데, 특히 BaTiO_3 의 높은 유전율과 결정학적 특성은 조셉슨 소자의 기판재료에 가장 적합한 것으로 알려져 있다. 그러나 기존의 BaTiO_3 단결정 육성에는 고가의 설비 및 기술인력이 필요하고 긴 시간의 생산공정이 요구됨에 따라, 그 공급량이 최근의 급증하는 수요에 미치지 못하는 실정이다. 본 발명은 소결법이나 용제법을 통한 BaTiO_3 단결정 제조시, 조핵제를 첨가하여 인위적으로 (111)상정판을 가진 입자를 생성시키거나 혹은 미리 육성한 이들을 종자(seed)정도로 넣어 주고 이로부터 단결정을 육성시키는 방법에 관한 것이며, 이같은 육성법의 장점은 비교적 큰 단결정을 값싸게 대량으로 생산할 수 있는 데 있다.

[종래의 기술]

BaTiO_3 의 단결정 육성에는 최초로 용제법이 이용된 이래 최근에는 zone melting 법, TSSG법을 이용한 방법 등이 연구되었다. 기존의 용제법은 손쉽게 단결정을 육성시킬 수 있는 방법으로서 가장 널리 이용되었으나, 이 때 육성된 BaTiO_3 단결정(소위 나비쌍정이라 함)은 고작 1mm 이하의 두께로 수 mm의 크기를 갖을 뿐이어서 단결정의 실제 응용에 부적합한 것으로 알려져 있다. 또한 상단 종자정 육성(Top-seeded Solution Growth: TSSG법)은 이러한 용제법과 초크랄스키법의 장점만을 취하여 응용한 것으로 잔류 응력변형이 거의 없고 크기가 큰 BaTiO_3 단결정의 육성에 이용될 수 있는 것으로 알려져 있지만, 이러한 TSSG법에서도 복잡한 설비와 숙련된 기능, 장시간의 공정 등이 요구되는 문제점이 있다.

한편 Ferrite 와 BaTiO_3 계에서는 소결에 의해 단결정을 육성하고자 하는 연구가 시도된 바 있다. 이는 단결정을 소결체에 넣어 소결하거나, 별도의 접합계면을 형성한 후 이를 열처리함으로써 단지 입자간의 곡률반경 차이에 의한 물질이동으로 단결정을 성장시키는 방법이었다. 그러나 이러한 방법은 용점 근처에서 이루어지는 기존의 성장에 비교할 수 없을 만큼 단결정의 성장이 느려 효과적이라 할 수 없다. 세라믹스의 소결중에는 입자 성장이 일어나는데, 이때 몇몇 입자들만이 빠르게 성장하는 현상이 나타날 수 있다. 이 과정을 정상 입성장과 구분하여 비정상 입성장이라 한다. 극단적으로 극히 제한된 입자들만이 비정상 입자의 핵으로 작용할 수 있다면 열처리에 의해 단결정을 얻을 수 있는 것이다. 그러나 비정상 입성장이 일어나는 재료라도 그 핵의 수를 조절하기는 대단히 어려울 뿐만 아니라, 그 수가 많게 되면 곧 정상 분포에 이르면서 그 성장 구동력이 급격히 감소되어 원래의 빠른 성장속도를 유지할 수 없다.

[발명의 요약]

본 발명의 목적은 BaTiO_3 의 원료분말에 조핵제를 혼합함으로써 (111) 쌍정판을 가진 입자를 생성하거나 미리 육성된 (111) 쌍정판을 가진 입자를 종자정(seed)으로 넣어준 후, 상기 (111) 쌍정판을 가진 입자로부터 비정상 입성장을 일으켜 단결정을 육성하는 방법에 있다. (111)쌍정판을 가진 입자에 의한 비정상 입성장의 성장구동력은 훨씬 크므로 이를 이용하면 소결체로부터 쉽게 하나의 큰 단결정을 얻을 수 있다. 특히 이러한 (111) 쌍정의 생성은 소결온도 및 승온속도 등의 소결조건 뿐만 아니라 첨가물 등에 의해서 억제되거나 촉진될 수 있다. 만약 소결체에서 (111)쌍정판이 한개만 생성되도록 함과 동시에 입성장이 2 차원 핵생성-성장으로 일어나는 상황, 즉 TPPE(Twin-Plane Reentrant Edge) 성장기구가 작용할 수 있는 영역에서 소결한다면 쉽게 큰 단결정을 얻을 수 있을 것이다.

본 발명의 또 하나의 목적은 단결정 내부의 결함(주로 기공)을 최대한 줄이면서 단결정을 육성하는 방법으로 기존의 용제법에 의한 육성법과 상기의 비정상 입성장을 병합하는 방법에 있다. 기존의 용제법에서는 (111)쌍정의 생성과 단결정의 성장을 동시에 만족시켜야 하는 제약이 따름으로 인하여, 얻어지는 단결정은 1 mm 이하의 두께로 수 mm크기까지만 성장이 가능할 뿐이다. 반면 (111)쌍정판을 가진 입자를 종자(seed)정도로 사용하여 용제중에서 성장시키는 방법은 육성중의로의 냉각속도를 보다 자유롭게 조절하면서 성장의 최적조건에 맞출 수 있고 또한 넣어준 종자정의 수로써 최종 단결정의 수를 조절할 수 있는 장점이 있어, 보다 큰 양질의 단결정을 대량으로 생산할 수 있다.

[바람직한 실시예의 상세한 설명]

이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명의 바람직한 실시예가 상세히 기술될 것이나, 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[실시예1]

먼저 순수한 BaTiO_3 의 소결중에 (111)쌍정판을 가진 입자를 생성케 하기 위해서 이들의 생성을 촉진시키는 원소를 첨가하였다. 이러한 조핵제는 Li_2O , V_2O_5 , MnO_2 , CuO , B_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , PbO 로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분이 첨가된 원료분말을 BaTiO_3 와 혼합한다. 이때의 조성비는 조핵제의 종류에 따라 달라질 수 있으나 대개 수 mol% 이하로 첨가되었다. 이렇게 혼합된 분말을 제1도에 명시된 바와 같이 순수한 BaTiO_3 성형체의 중심부근에 약 0.01g을 넣고 이를 150MPa의 정수압으로 성형체를 제조하였다. 이 성형체를 1300°C 내지 1400°C의 고온에서 장시간 열처리하면 소결중 첨가된 조핵제의 영향으로 (111) 쌍정판을 가진 입자가 생성되고 이로부터 큰 비정상 입자(단결정)를 얻을 수 있다. 이 때의 성장속도는 대략 시간당 250 μm 정도이었다. 사용된 각 원료분말은 모두 순도가 99.9% 이상의 일급 시약이었다.

특히 최종적으로 얻어지는 단결정의 수는 첨가물(조핵제)의 양 뿐 아니라 소결온도 및 승온속도 등의 소결조건에 크게 의존한다. 단결정 제조시 소결온도로서는 입성장이 일어날 만큼의 충분한 고온이 요구되며, 또한 승온속도는 쌍정의 생성을 크게 좌우하므로 적절히 조절되어야 한다. 실제로 비정상 입자의 수를 줄여야 한다는 관점에서는 첨가물의 양을 조절하기보다는 오히려 소결중의 승온속도를 느리게 하는 것이 유리한데, 상기의 실험변수들은 승온속도가 4 °C/min인 경우를 기준으로 하여 명시되었다. 소결시 비정상 입성장을 통해 시편에 성장된 단결정의 수는 대략 수개 이하로 조절될 수 있었다. SiO_2 를 조핵제

로 사용하여 1370℃에서 80시간 성장시킨 시편과 이로부터 분리된 단결정들을 제2도에 나타내었다. 또한 소결중 조핵제의 첨가로 (111)쌍정판을 가진 입자를 형성시키는 방법과 이미 (111)쌍정판이 형성된 입자를 종자정(seed)으로 넣는 방법은 동일한 효과를 나타낸다. 따라서 본 발명은 (111) 쌍정판을 가진 입자를 종자정으로 성형체에 넣어 소결하거나 혹은 이를 이용하여 용제법을 통한 단결정 육성법도 고려하였다.

[실시예2]

용제로서는 KF, BaF₂, BaCl₂, PbO, NaF, K₂CO₃ 등을 사용하고 여기에 BaTiO₃를 10~20 mol% 첨가한다. 이 때에 조핵제는 Li₂O, V₂O₅, MnO₂, CuO, B₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, GeO₂, P₂O₅, PbO로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분이 첨가된 원료분말을 수mol%내외로 첨가 혼합한다. 이 때의 시편 준비는 제3도에 나타낸 바와 같다. 단결정의 육성은 1100℃ 혹은 이보다 약간 더 높은 온도에서 4시간 정도 유지 후 850℃까지 서냉하며 이루어진다. 냉각속도는 결정 성장에 최적조건으로 조절되었으며 본 발명에서는 대략 20℃/h 이하로 하였다. 이러한 방법은 기존의 용제법에서의 나비쌍정 성장법과 동일하나, 특별히 본 발명에서는 성장핵으로 작용하는 (111) 쌍정을 가진 입자를 조핵제의 첨가로 생성시키거나 혹은 미리 육성한 이들 입자를 종자정으로 넣어줌으로써 TPRE(Twin-Plane Reentrant Edge) 성장을 더욱 효과적으로 일으킬 수 있게 하였다. 얻어진 단결정은 방법 1 (소결법)에 의한 경우에서보다 고품질이었으며 결정의 결정학적인 주 발달면은 (100) 면이었다. 따라서 단결정을 절단(cutting)하는 공정이 필요하지 않다. 이로써 기존의 BaTiO₃의 단결정 육성법에서보다 훨씬 단순한 공정으로 양질의 큰 단결정을 얻을 수 있었다.

[발명의 효과]

이와 같은 단결정 육성법에서는 기존의 단결정 육성법에서와 달리 특별한 장치나 기술 등이 필요하지 않기 때문에 단결정을 크기에 제한이 없이 성장시킬 수 있으며, 단결정을 대량으로 양산할 수 있다는 데 장점이 있다. 또한 이런 방법은 BaTiO₃에서 뿐 아니라 쌍정이 생성되는 모든 계, 예를 들어 LiNbO₃, LiTaO₃, Diamond, Si, Ge, BeO등에서도 응용될 수 있기에 더욱 큰 의미를 갖는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

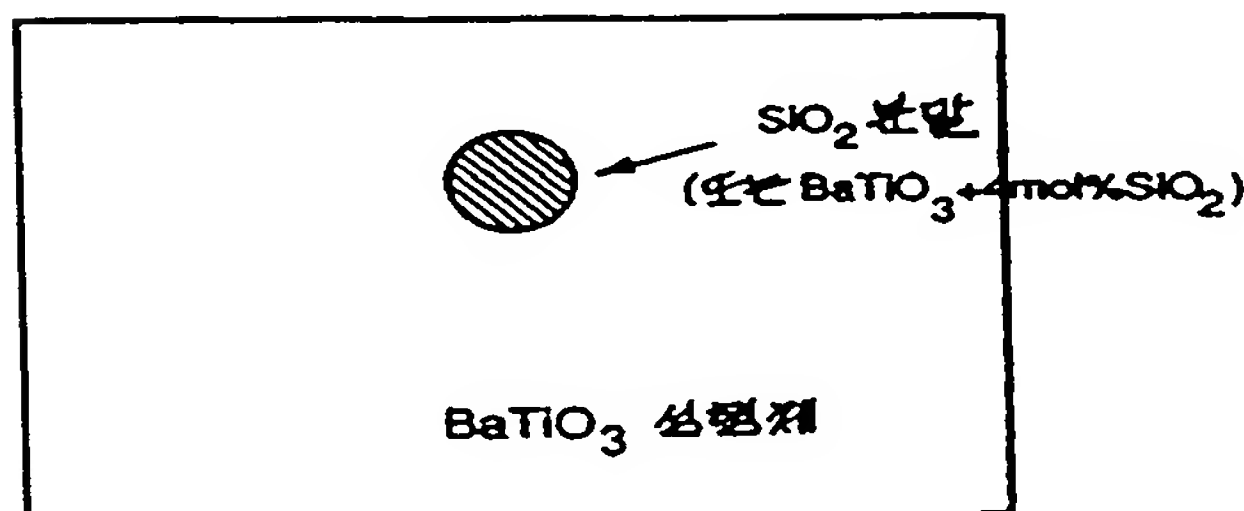
BaTiO₃계 단결정을 제조하는 방법에 있어서, 상기 BaTiO₃의 원료 분말에 조핵제로서 Li₂O, V₂O₅, MnO₂, CuO, B₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, GeO₂, P₂O₅, PbO로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분을 혼합함으로써 (111) 쌍정판을 가진 입자를 생성하거나 미리 육성된 (111) 쌍정판을 가진 입자를 종자정(seed)으로 넣어 준 후, 상기 (111) 쌍정판을 가진 입자로부터 비정상 입성장을 일으켜 단결정을 육성하는 것을 특징으로 하는 단결정 제조법.

청구항 2

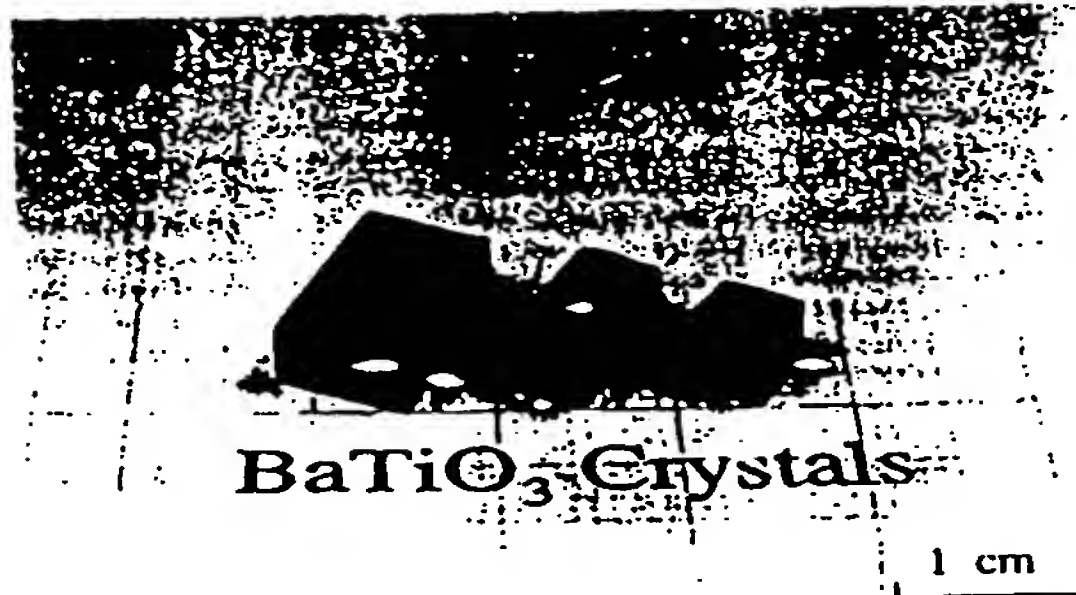
용제에 BaTiO₃를 첨가하여 BaTiO₃계 단결정을 제조하는 방법(용제법)에 있어서, 상기 BaTiO₃의 원료 분말에 조핵제로서 Li₂O, V₂O₅, MnO₂, CuO, B₂O₃, Al₂O₃, SiO₂, GeO₂, P₂O₅, PbO로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 그 이상의 성분을 혼합함으로써 (111) 쌍정판을 가진 입자를 생성하거나 미리 육성된 (111) 쌍정판을 가진 입자를 종자정으로 넣어준 후, 상기 (111) 쌍정판을 가진 입자로부터 빠른 성장을 일으켜 단결정을 육성하는 것을 특징으로 하는 단결정 제조법.

도면

도면1



도면2



도면3

